

12 OKT. 2004

**Europäisches
Patentamt****European
Patent Office****Office européen
des brevets**

REC'D 22 OCT 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung**Certificate****Attestation**

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03103865.6

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk**BEST AVAILABLE COPY**



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 03103865.6
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 20.10.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4002 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B62/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Reaktivfarbstoffen, die zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien geeignet sind und dabei Färbungen oder Drucke mit guten Allgemeinechtheiten ergeben.

5

Die Praxis des Färbens hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen, leicht zugänglichen Farbereizusammensetzungen, welche gute Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Applikation, aufweisen.

10

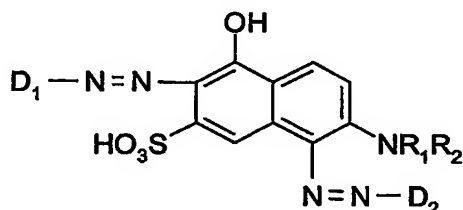
Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die beispielsweise eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. In vielen Fällen ist das Aufbauverhalten von Reaktivfarbstoffen unzureichend, um die gestellten Anforderungen zu erfüllen, insbesondere beim Färben sehr tiefer Nuancen.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Mischungen von Reaktivfarbstoffen bereitzustellen, die sich in besonderer Weise für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien eignen, und die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Sie sollen ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

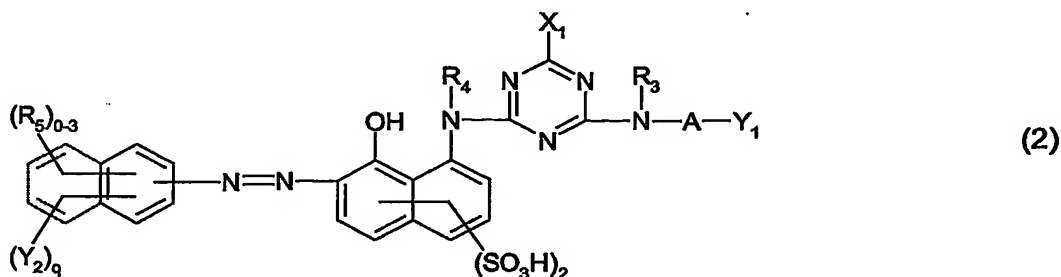
20

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel



(1)

zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



- 5 enthalten, worin
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten,
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind,
- 10 $(R_5)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo steht,
 A gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen oder gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkylen ist,
 D_1 und D_2 unabhängig voneinander je für den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder
- 15 Naphthalinreihe stehen,
 q die Zahl 0 oder 1 ist,
 X_1 für Halogen oder für einen nicht-faserreaktiven Substituenten steht, und
 Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander je einen Rest der Formel

- 20 $-SO_2-Z$ (3a),
 $-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Z$ (3b),
 $-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Z$ (3c),
 $-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d),
 $-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e) oder



X_2 Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X_2 hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



5



10 steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Q für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und Hal Halogen ist.

15

Im Rest der Formel (4c) bedeuten Me den Methylrest und Et den Ethylrest. Die genannten Reste kommen, neben Wasserstoff, als Substituenten am Stickstoffatom in Betracht.

20

Als C₁-C₈-Alkyl kommen für R₁ und R₂ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl in Betracht. Interessant ist ein C₁-C₄-Alkylrest. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, vorzugsweise Hydroxy, Sulfato, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Reste.

25

Als C₁-C₄-Alkyl kommen für R₃ und R₄ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und

insbesondere Methyl, in Betracht. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxyl substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Reste

- 5 Bevorzugt bedeutet einer der Reste R_1 oder R_2 Wasserstoff und der andere bedeutet einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_8 -Alkylreste.

Bevorzugt bedeutet R_4 Wasserstoff und R_3 steht für Wasserstoff oder einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylreste.

10

Besonders bevorzugt sind R_1 und R_2 Wasserstoff.

Besonders bevorzugt bedeutet R_4 Wasserstoff und R_3 steht für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

15

Bevorzugt steht $(R_5)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo.

- 20 Bedeutet der Diazoest im Farbstoff der Formel (2) Naphthyl, so kommen für $(R_5)_{0-3}$ 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Sulfogruppen in Betracht. Bevorzugt ist der Naphthylrest in 2-Position an die Azogruppe gebunden.

- 25 Bedeutet der Diazoest im Farbstoff der Formel (2) Phenyl, so kommen für $(R_5)_{0-3}$ 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2, gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methyl, Methoxy und Sulfo in Betracht.

q ist bevorzugt die Zahl 0.

- 30 Die Reste D_1 und D_2 in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können die für Azofarbstoffe üblichen Substituenten enthalten.

Aus der Reihe der Substituenten seien beispielhaft genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, n- oder iso-

Propyl, oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, n- oder iso-Propoxy, oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy, im Alkylteil z.B. durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkoxy wie z.B. 2-Hydroxyethoxy, 3-Hydroxypropoxy, 2-Sulfatoethoxy, 2-Methoxyethoxy oder 2-Ethoxyethoxy, Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere C₂-C₄-Alkanoylaminogruppen wie Acetylaminogruppen oder Propionylaminogruppen, Benzoylaminogruppen oder C₂-C₄-Alkoxycarbonylaminogruppen wie Methoxycarbonylaminogruppen oder Ethoxycarbonylaminogruppen, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, z.B. Methylamino, Ethylamino, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylamino, Sulfomethylamino, β -Hydroxyethylamino, N,N-Di-(β -hydroxyethylamino), N- β -Sulfatoethylamino, gegebenenfalls im Phenylteil durch Methyl, Methoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenylamino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato oder im Phenylteil gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, z.B. N-Methyl-N-phenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N- β -Hydroxyethyl-N-phenylamino oder N- β -Sulfoethyl-N-phenylamino, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylamino, Alkanoylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Acetyl oder Propionyl, Benzoyl, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Phenyl- oder Naphthylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β -Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Carboxy, Sulfomethyl, Sulfo oder Sulfato sowie faserreaktive Reste. Die Alkylreste können zudem durch Sauerstoff (-O-) oder eine Aminogruppe (-NH-, -N(C₁-C₄-Alkyl)-) unterbrochen sein.

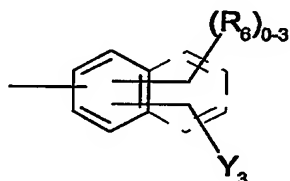
In einer interessanten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trägt mindestens einer der Reste D₁ und D₂ mindestens eine faserreaktive Gruppe.

In einer weiteren interessanten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trägt jeder der Reste D₁ und D₂ mindestens eine faserreaktive Gruppe.

Unter faserreaktiven Resten sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Solche faserreaktiven Reste sind an sich bekannt und in grosser Zahl beschrieben z.B. in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Band 6, Seiten 1-209, Academic Press, New York, London 1972 oder der US-A-5,684,138.

Bevorzugt bedeuten D_1 und D_2 unabhängig voneinander je einen Rest der Formel



(5),

worin

$(R_6)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo, insbesondere Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, steht, und Y_3 für einen Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) steht.

Als Halogen kommt für R_5 und R_6 z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommt für R_5 und R_6 z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in

Betracht

Als C₁-C₄-Alkoxy kommt für R₅ und R₆ z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

- 5 T steht bevorzugt für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e).

Steht T für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser beispielsweise Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy; gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl
10 gegebenenfalls durch z.B. Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und ein- oder mehrfach durch den Rest -O- unterbrochen sein kann; Cyclohexylamino; Morpholino; N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls durch
15 z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β-Hydroxyethylamino, N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, Cyclohexylamino,
20 Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

25

Als nicht-faserreaktiver Rest hat T vorzugsweise die Bedeutung C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo,
30 Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Reste T sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino.

5

Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4a) und (4b) ist Z bevorzugt β -Chlorethyl. Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4c) und (4d) ist Z bevorzugt Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

- 10 Steht T für einen faserreaktiven Rest, so ist T vorzugsweise ein Rest der Formel (4c) oder (4d) und insbesondere der Formel (4c).

Hal in den faserreaktiven Resten der Formeln (3d), (3e) und (4e) steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

15

Steht X₁ im Farbstoff der Formel (2) für Halogen, so kommt z.B. Fluor, Chlor oder Brom in Betracht.

- 20 Steht X₁ im Farbstoff der Formel (2) für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kommt z.B. die oben für T als nicht-faserreaktiver Substituent angegebene Bedeutung in Betracht, wobei die unter T angegebene Bevorzugung gilt.

Bevorzugt steht X₁ für Halogen, insbesondere für Fluor oder Chlor und ganz besonders für Chlor.

25

X₂ in dem faserreaktiven Rest der Formel (3f) ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

- 30 Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

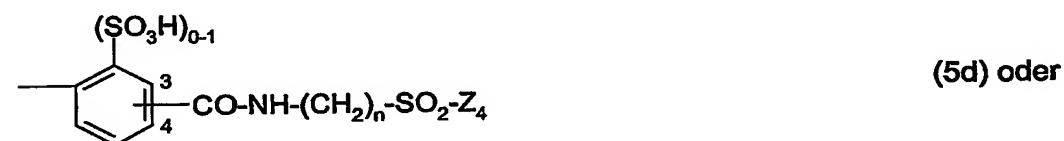
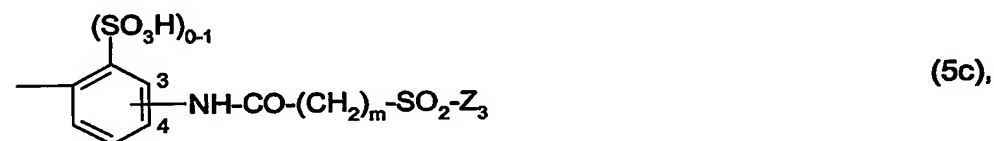
Beispiele für geeignete Reste Z sind dementsprechend Vinyl, β -Brom- oder β -Chlorethyl.

β -Acetoxyethyl, β -Benzoyloxyethyl, β -Phosphatoethyl, β -Sulfatoethyl und β -Thiosulfatoethyl.

Z steht bevorzugt für Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel

5



10



vorzugsweise der Formel (5a), (5b) oder (5e), worin

$(R_{6a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, steht,

15

Y_{3a} für α, β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino,

m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3,

n die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, und

Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

Z_1 und Z_2 sind bevorzugt unabhängig voneinander Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

5 Z_3 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Chlorethyl.

Z_4 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel (1), worin

10 D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel (5a), (5b), (5c), (5d) oder (5e), vorzugsweise der Formel (5a), (5b) oder (5e), und insbesondere der Formel (5a), und R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

Die Reste D_1 und D_2 in den Farbstoffen der Formel (1) sind identisch oder nicht identisch,
15 vorzugsweise nicht identisch.

Bedeutet A in den Farbstoffen der Formel (2) einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder Naphthylrest, so kommen als Substituenten z.B. gleiche oder
voneinander verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und
20 Sulfo, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo und insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, in Betracht. Für diesen Fall bedeutet der faserreaktive Rest Y_1 einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), vorzugsweise der Formel (3a) oder (3c) und insbesondere der Formel (3a).

25 Bedeutet A in den Farbstoffen der Formel (2) einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C_2 - C_8 -Alkylrest, so kommen z.B. Ethylen, Propylen, Isopropylen, Butylen, Isobutylen, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ in Betracht. Für diesen Fall bedeutet der faserreaktive Rest Y_1 vorzugsweise einen Rest der Formel (3a). Bevorzugt als gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_8 -Alkylrest, wie z.B.
30 ein Rest der Formel $-(CH_2)_{2-4}-O-(CH_2)_{2-4}-$, ist ein gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_6 -Alkylrest, wie z.B. $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, und insbesondere ein gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_4 -Alkylrest, wie z.B. $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeutet der Rest $-A-Y_1$ einen Rest der oben genannten Formel (5a), (5b), (5c), (5d) oder (5e) oder einen Rest der Formel

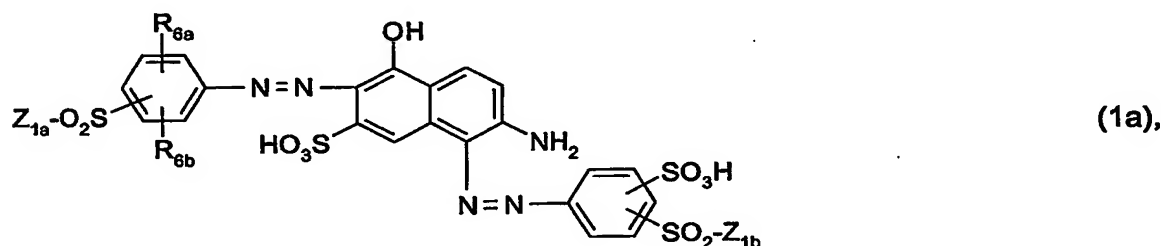


worin

Z_5 Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl oder β -Chlorethyl, ist.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeutet der Rest der Formel $-A-Y_1$ im Farbstoff der Formel (2) einen Rest der Formel (5a), (5b) oder (5c), vorzugsweise der Formel (5a) oder (5b) und insbesondere der Formel (5a).

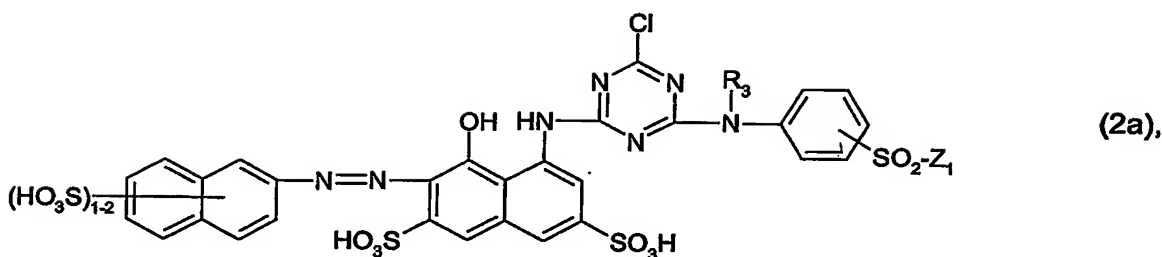
15 Bevorzugt ist der Farbstoff der Formel (1) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen ein Farbstoff der Formel



worin

20 R_{6a} und R_{6b} unabhängig voneinander je Methyl oder Methoxy bedeuten, und Z_{1a} und Z_{1b} unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl sind.

Bevorzugt ist der Farbstoff der Formel (2) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen ein Farbstoff der Formel



worin

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, und

Z₁ Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl ist.

5

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen.

10

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

15 Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) liegen in dem erfindungsgemässen Farbstoffgemisch in einem Gewichtsverhältnis von z.B. 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und insbesondere 10:90 bis 90:10, vor.

20 Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Farbstoffe der Formel (1) sind z.B. in der Kokai JP 50-000178 offenbart. Farbstoffe der Formel (2) werden z.B. in der WO-A-00/06652 beschrieben.

25 Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen weitere Hilfsmittel enthalten, die beispielsweise die Handhabung verbessern oder die Lagerstabilität erhöhen, wie z.B. Füller, Dispergatoren oder Entstäuber. Solche Hilfsmittel sind dem Fachmann

20 bekannt.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien dar.

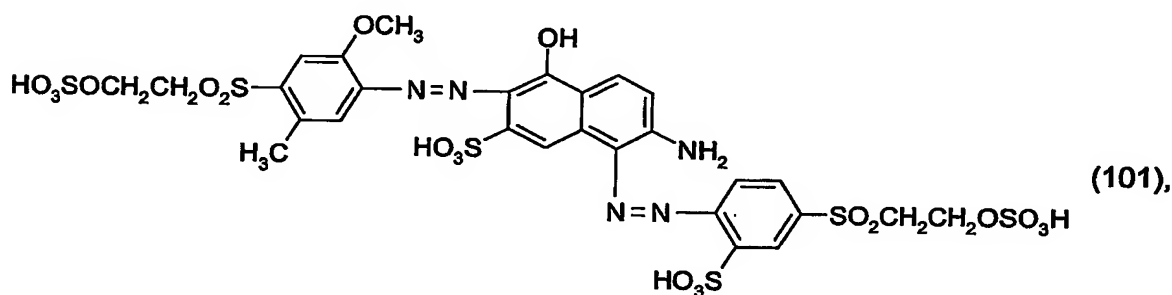
Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Das Aufbauverhalten ist sehr gut, die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke sind sehr gut reproduzierbar besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

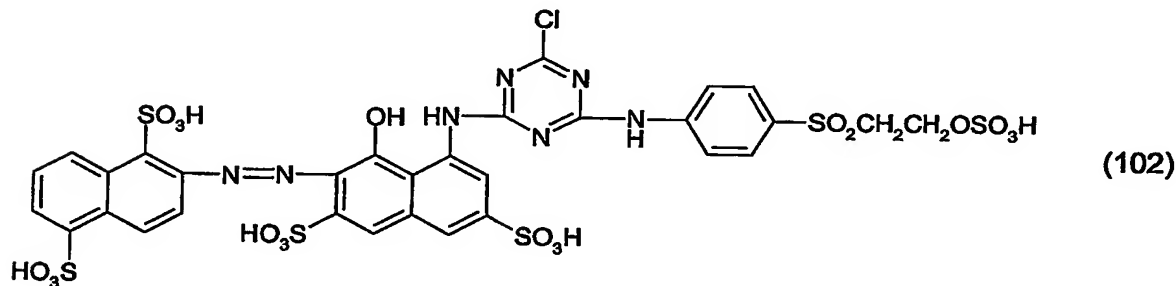
5

Beispiel 1: In ein Färbebad, welches 3,0 Teile des Farbstoffs der Formel



3,0 Teile des Farbstoffs der Formel

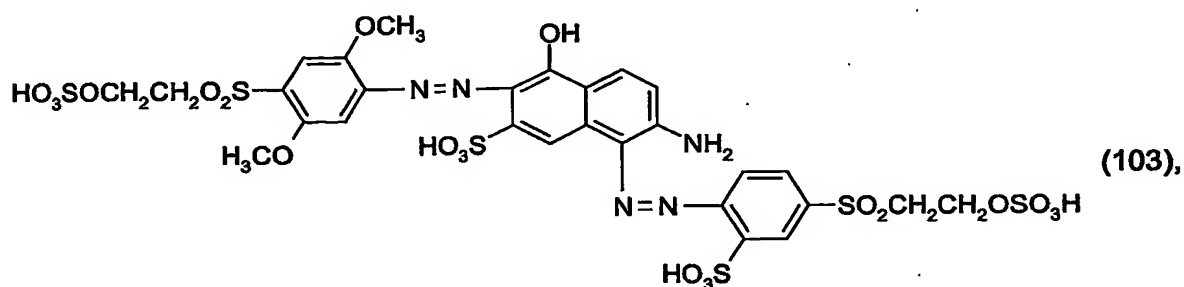
10



und 60 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 60°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 Teile kalziniertes Soda zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine tief-rote Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

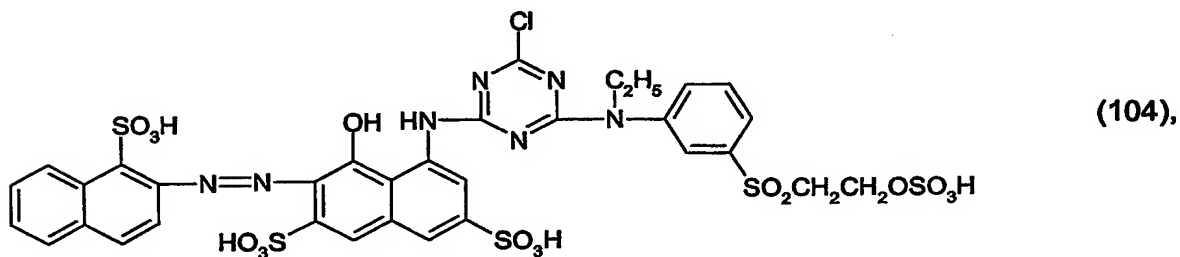
Beispiel 2: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) 0,6 Teile des Farbstoffs der Formel (101) und an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 5,4 Teile des Farbstoffs der Formel (102), so erhält man ebenfalls eine tief-rote Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 3: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) 3,0 Teile des Farbstoffs der Formel



5

und an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 3,0 Teile des Farbstoffs der Formel

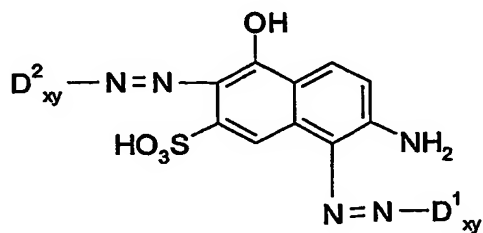


10

so erhält man ebenfalls eine tief-rote Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiele 4 bis 60: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) 3,0 Teile des Farbstoffs der allgemeinen

15 Formel



worin D^1_{xy} und D^2_{xy} jeweils dem in Tabelle 1 aufgeführten Rest entspricht und diesen Resten die in Tabelle 2 genannten Bedeutungen zukommen, so erhält man ebenfalls tief-rote Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

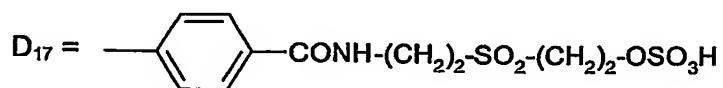
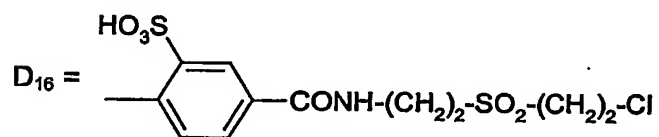
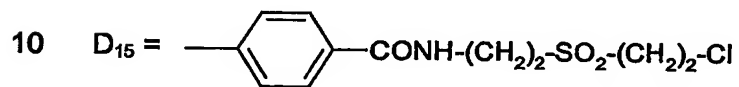
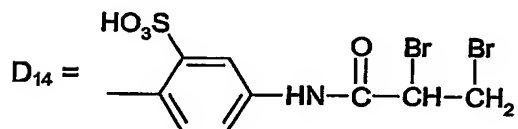
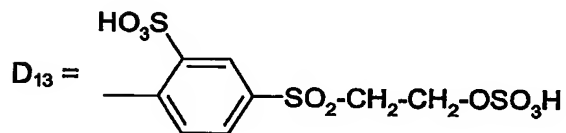
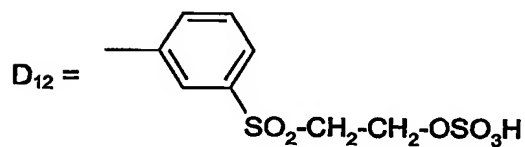
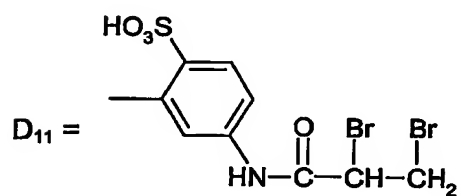
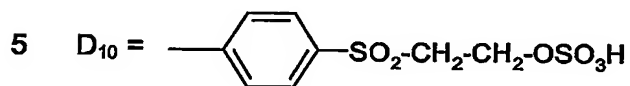
5 Tabelle 1:

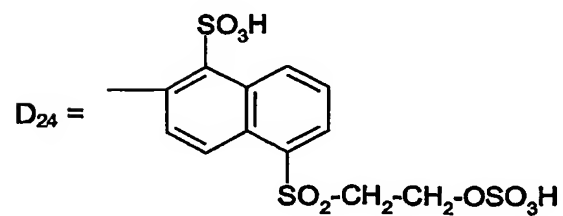
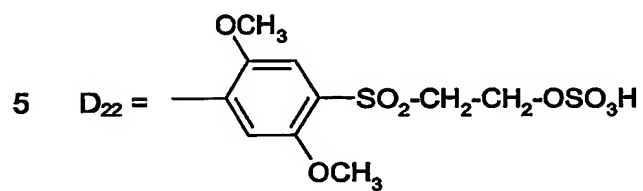
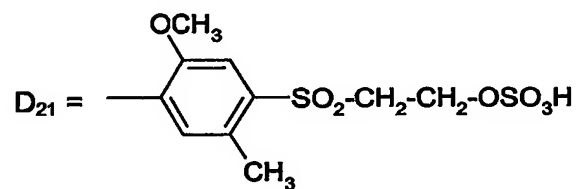
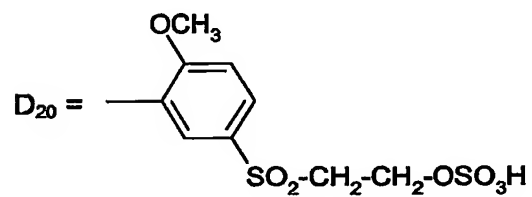
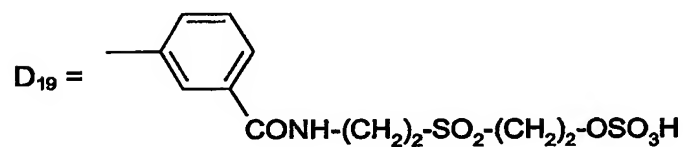
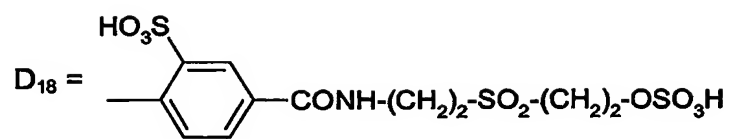
Bsp.	D^1_{xy}	D^2_{xy}	Farbton
10	4	D_{11}	tief-rot
	5	D_{12}	tief-rot
	6	D_{13}	tief-rot
	7	D_{14}	tief-rot
	8	D_{15}	tief-rot
15	9	D_{16}	tief-rot
	10	D_{17}	tief-rot
	11	D_{18}	tief-rot
	12	D_{19}	tief-rot
	13	D_{20}	tief-rot
20	14	D_{21}	tief-rot
	15	D_{22}	tief-rot
	16	D_{23}	tief-rot
	17	D_{24}	tief-rot
	18	D_{25}	tief-rot
25	19	D_{26}	tief-rot
	20	D_{10}	tief-rot
	21	D_{12}	tief-rot
	22	D_{10}	tief-rot
	23	D_{13}	tief-rot
30	24	D_{10}	tief-rot
	25	D_{21}	tief-rot
	26	D_{10}	tief-rot
	27	D_{10}	tief-rot
	28	D_{10}	tief-rot
35	29	D_{10}	tief-rot

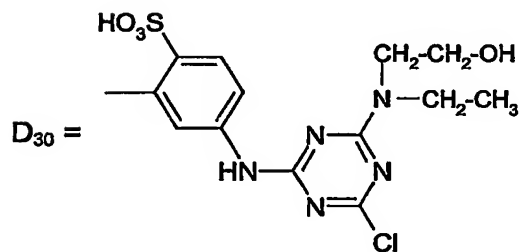
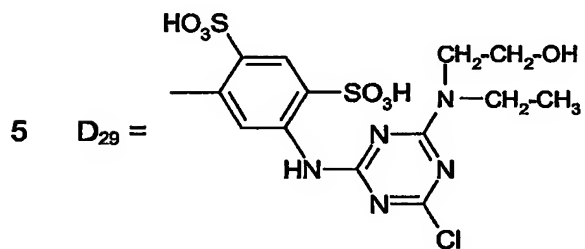
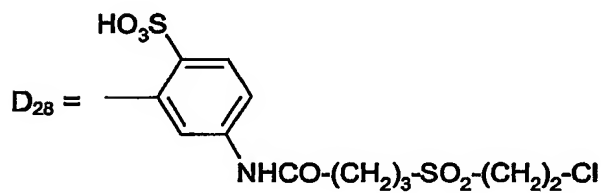
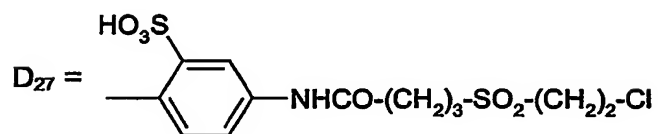
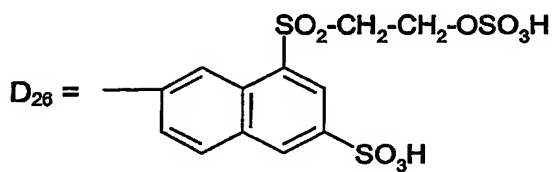
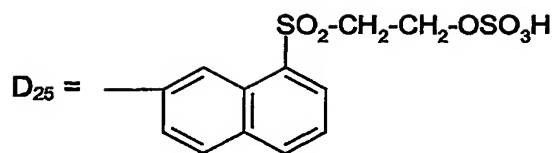
	30	D ₁₀	D ₁₈	tief-rot
	31	D ₁₀	D ₁₉	tief-rot
	32	D ₁₀	D ₂₁	tief-rot
	33	D ₁₀	D ₂₂	tief-rot
5	34	D ₁₀	D ₂₃	tief-rot
	35	D ₁₀	D ₂₄	tief-rot
	36	D ₁₀	D ₂₅	tief-rot
	37	D ₁₀	D ₂₆	tief-rot
	38	D ₁₃	D ₂₀	tief-rot
10	39	D ₁₄	D ₁₁	tief-rot
	40	D ₂₉	D ₃₂	tief-rot
	41	D ₂₉	D ₃₀	tief-rot
	42	D ₂₉	D ₁₀	tief-rot
	43	D ₂₉	D ₃₁	tief-rot
15	44	D ₃₃	D ₃₃	tief-rot
	45	D ₂₈	D ₂₈	tief-rot
	46	D ₂₈	D ₂₇	tief-rot
	47	D ₁₀	D ₂₉	tief-rot
	48	D ₁₀	D ₃₁	tief-rot
20	49	D ₁₁	D ₃₁	tief-rot
	50	D ₃₁	D ₁₁	tief-rot
	51	D ₃₃	D ₁₁	tief-rot
	52	D ₃₄	D ₃₄	tief-rot
	53	D ₂₁	D ₃₄	tief-rot
25	54	D ₃₄	D ₂₁	tief-rot
	55	D ₃₄	D ₁₀	tief-rot
	56	D ₁₀	D ₃₄	tief-rot
	57	D ₃₁	D ₃₁	tief-rot
	58	D ₁₀	D ₃₃	tief-rot
30	59	D ₁₃	D ₃₂	tief-rot
	60	D ₁₉	D ₂₁	tief-rot

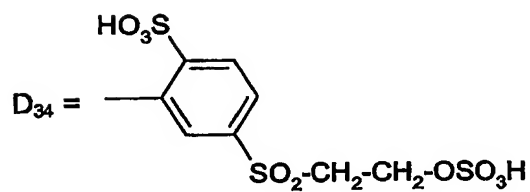
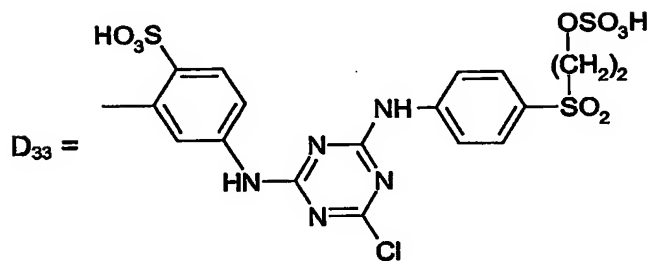
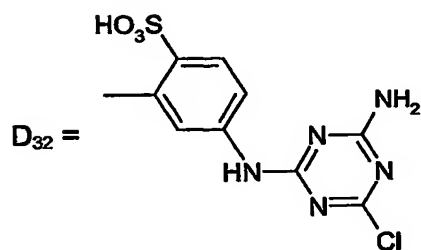
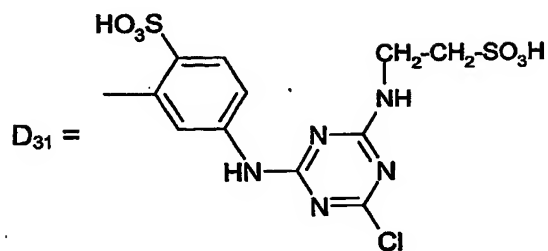
Tabelle 2:

D_{xy}





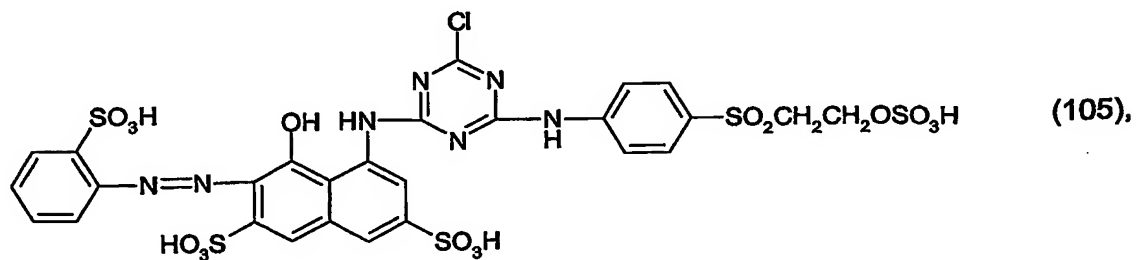




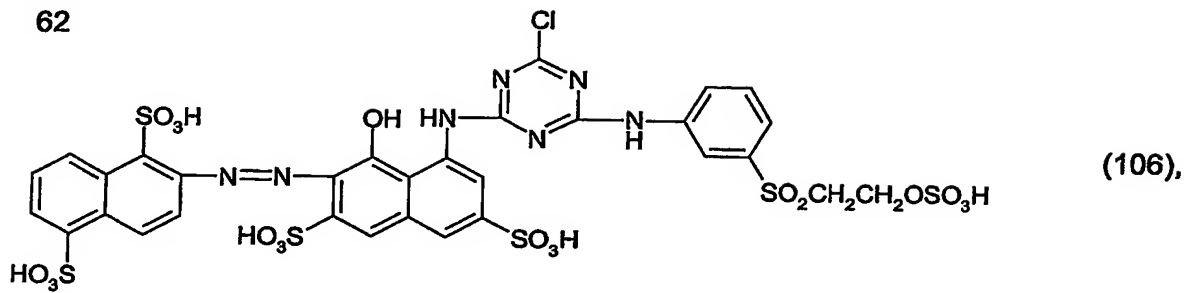
5

Beispiele 61 bis 64: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 3,0 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 3,0 Teile des Farbstoffs der Formel

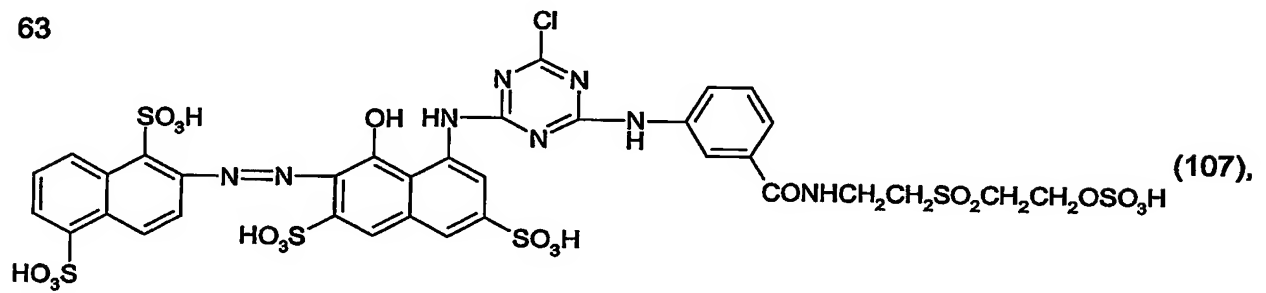
61



62

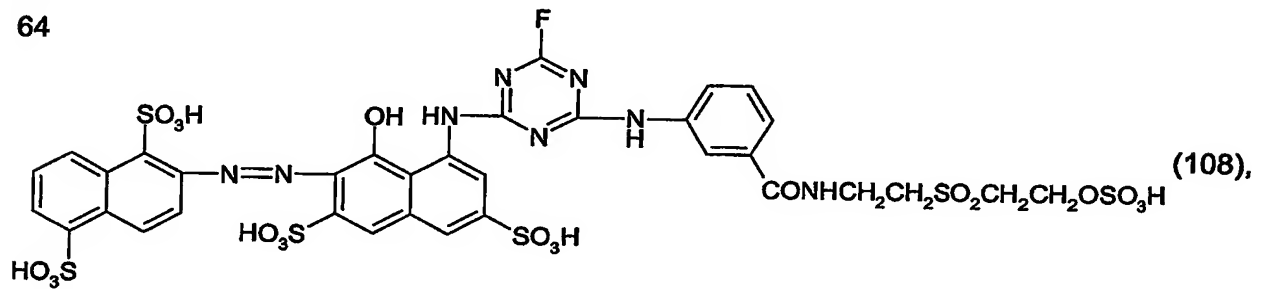


63



oder

64



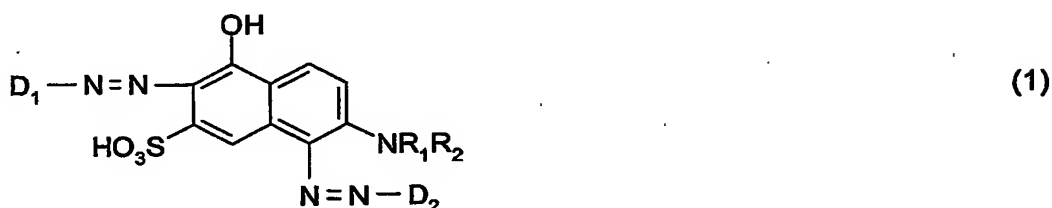
5

so erhält man ebenfalls tief-rote Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

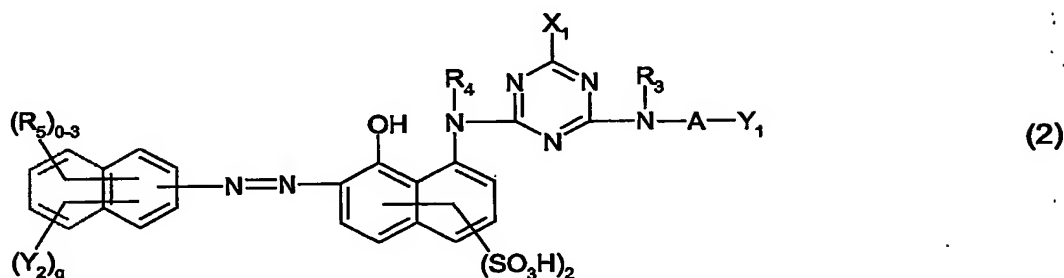
1. Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel

5



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel

10



enthalten, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

15 R₃ und R₄ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl sind,

(R₅)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo steht,

A gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen oder gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkylen ist,

20

D₁ und D₂ unabhängig voneinander je für den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe stehen,

q die Zahl 0 oder 1 ist,

X₁ für Halogen oder für einen nicht-faserreaktiven Substituenten steht, und

25

Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander je einen Rest der Formel

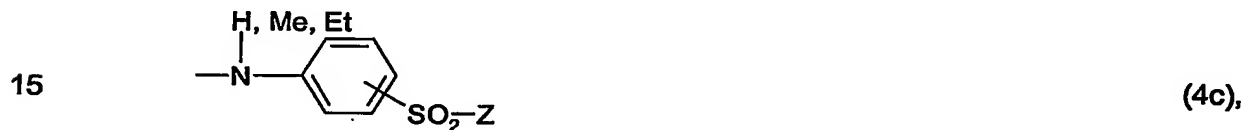
- $-\text{SO}_2\text{-Z}$ (3a),
 $-\text{NH-CO-(CH}_2)_m\text{-SO}_2\text{-Z}$ (3b),
 $-\text{CONH-(CH}_2)_n\text{-SO}_2\text{-Z}$ (3c),
 5 $-\text{NH-CO-CH(Hal)-CH}_2\text{-Hal}$ (3d),
 $-\text{NH-CO-C(Hal)=CH}_2$ (3e) oder



bedeuten, worin

X_2 Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X_2 hat, für einen nicht-faserreaktiven

10 Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

20 Q für eine Gruppe $-\text{CH(Hal)-CH}_2\text{-Hal}$ oder $-\text{C(Hal)=CH}_2$ steht,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und

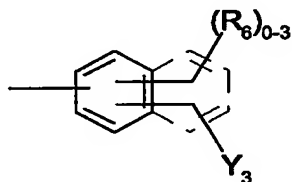
Hal Halogen ist.

2. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

3. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R_4 Wasserstoff bedeuten.

4. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X_1 Chlor bedeutet.

5. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass D_1 und D_2 unabhängig voneinander je einen Rest der Formel

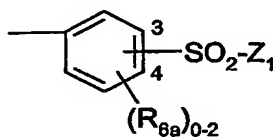


(5)

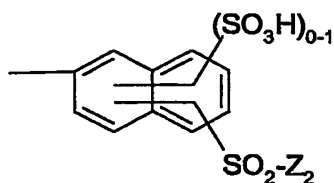
bedeuten, worin

$(R_6)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo steht, und Y_3 für einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) gemäss Anspruch 1 steht.

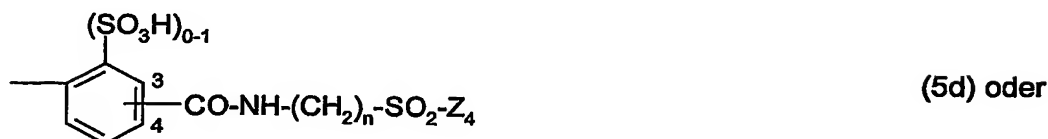
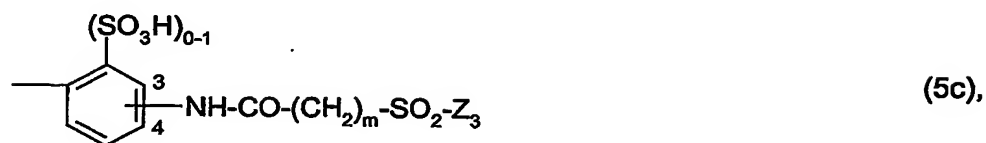
6. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel



(5a),



(5b),



5 bedeuten, worin

$(R_{6a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo steht,

Y_{3a} für α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino, m die Zahl 2 oder 3,

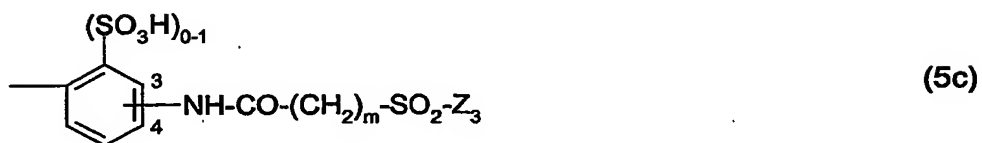
10 n die Zahl 2 oder 3, und

Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

7. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass -A- Y_1 einen Rest der Formel

15





bedeutet, worin

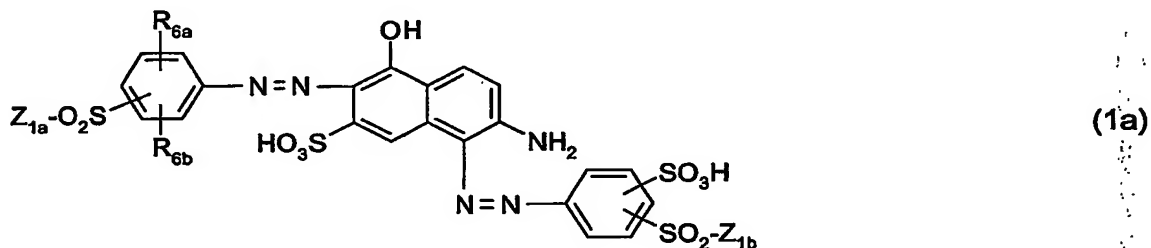
(R_{6a})₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo steht,

5 m die Zahl 2 oder 3, und

Z₁, Z₂ und Z₃ unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.

8. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (1) ein Farbstoff der Formel

10



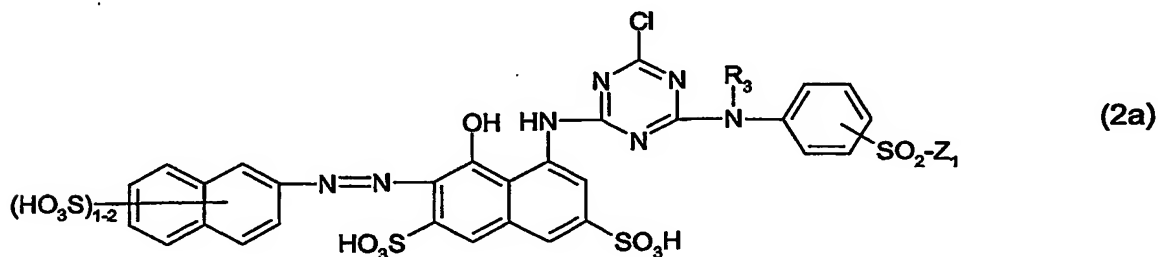
ist, worin

R_{6a} und R_{6b} unabhängig voneinander je Methyl oder Methoxy bedeuten, und

Z_{1a} und Z_{1b} unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl sind.

15

9. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (2) ein Farbstoff der Formel



20 ist, worin

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, und

Z₁ Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl ist.

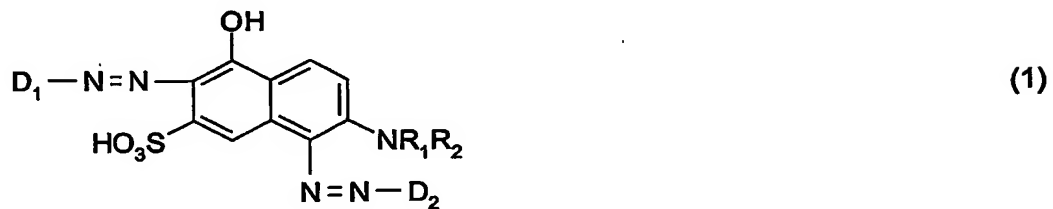
10. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen

5 Fasermaterialien.

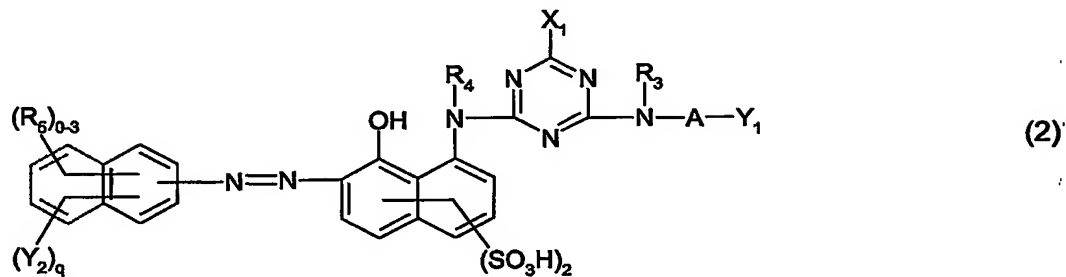
11. Verwendung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



enthalten, worin

die Reste die im Anspruch angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich bei gutem Aufbauverhalten zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien und ergeben Färbungen von tiefer Nuance mit guten Echtheiten.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.